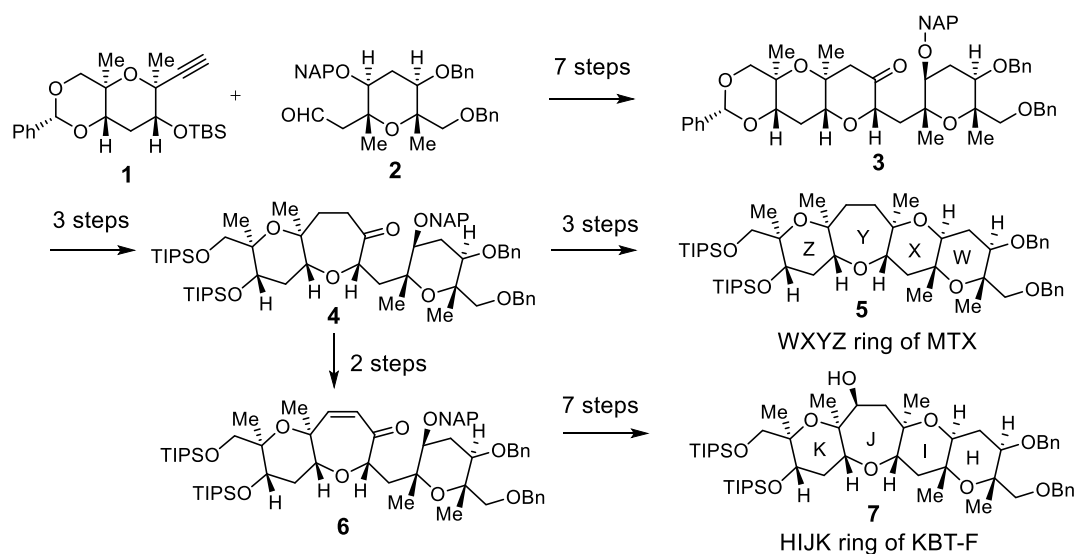




## 連続した核間メチル基を有する 6/7/6/6-四環性エーテルの収束的合成法 Convergent Method for Synthesizing 6/7/6/6-Tetracyclic Ethers Possessing Contiguous Angular Methyl Groups

大里 直哉、當間 佳樹、尾上 久晃、鳥飼 浩平、海老根 真琴、大石 徹  
(九大院理)

マイトキシシン (MTX) やブレビスルセナル-F (KBT-F) は、渦鞭毛藻によって生産される梯子状ポリエーテルである。これらの分子には、核間メチル基が連続する部分が存在するため、合成を行う上で大きな困難を伴う。当研究室では、梯子状ポリエーテルの合成に有用な  $\alpha$ -シアノエーテルを経由する二環構築型収束的合成法の開発し、連続した核間メチル基を有する 6/7/6/6-四環性エーテルの合成に成功した<sup>1)</sup>。本研究では、さらに効率的な 6/7/6/6-四環性エーテルの新収束的合成法を開発し、この方法を MTX の WXYZ 環部、および KBT-F の HIJK 環部の合成に応用にした。アルキン **1** とアルデヒド **2** のカップリングを経由して六員環ケトン **3** を合成し、環拡大反応により七員環ケトン **4** へと誘導した。さらに、混合チオアセタール化、酸化-メチル化により MTX の WXYZ 環部を **5** 合成した<sup>2)</sup>。一方、七員環ケトン **4** を共通の中間体として用い、伊藤-三枝酸化によりエノン **6** に誘導した。オレフィンのエポキシ化、還元的開環反応を経由することで、J 環部に望む立体化学を有するアルコールを導入することに成功した。さらに混合チオアセタール化、メチル化により KBT-F の HIJK 環部 **7** を合成した<sup>3)</sup>。



### <参考文献>

- 1) Oishi, T.; Hasegawa, F.; Torikai, K.; Konoki, K.; Matsumori, N.; Murata, M. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3599.
- 2) 當間 佳樹・鳥飼 浩平・海老根 真琴・大石 徹 日本化学会第 95 春季年会 (2015), 1J2-42.
- 3) 大里 直哉・鳥飼 浩平・海老根 真琴・大石 徹 日本化学会第 97 春季年会 (2017), 3C6-04.

### 発表者紹介

氏名 大里 直哉 (おおさと なおや)  
所属 九州大学大学院理学府化学専攻  
学年 修士課程 2 年  
研究室 生物化学有機化学研究室

